技術論文

排水処理用微生物燃料電池の電極開発

Development of Low Crystalline Carbon Anode for Microbial Fuel Cells

山　田　果　歩*　　福　島　寿　和　　藤　野　健　一　　山　田　勝　弘
Kaho YAMADA　　Toshikazu FUKUSHIMA　Kenichi FUJINO　　Katsuhiro YAMADA

抄　　録

活性汚泥法は最も広く普及している排水処理技術であるが，微生物への酸素供給（曝気）や余剰汚泥の処理に多大なエネルギーを要する点が課題である。一方，微生物燃料電池は曝気不要かつ余剰汚泥量低減が可能であり，次世代省エネルギー型水処理技術として期待できる。そこで筆者らは微生物燃料電池の実用化を目指して，高性能かつ低コストな微生物燃料電池用電極の開発を進めている。低コスト材料として低結晶性炭素に着目し，微生物燃料電池のアノードとして適用して性能評価した。結果，一般的に電極に用いられる黒鉛質炭素より高性能を示したため，低結晶性炭素電極が高性能・低コスト微生物燃料電池用アノードとして期待できると考えた。

Abstract

Activated sludge process, which exploit aerobic microbes to remove pollutants from wastewater, have been used for the treatment of domestic and industrial wastewater. However, it requires much energy for aeration and treatment of excess sludge. On the other hand, microbial fuel cells (MFCs) are expected to treat wastewater with less energy consumption. For their practical application, we should improve treatment efficiencies, reduce material costs and establish reliable operation. In this study, we have developed high-performance and low-cost material for MFC anodes. We made low crystalline carbon electrode and graphite electrode and evaluate their performances. As a result, the low crystalline carbon electrode showed higher maximum power density due to its biocompatibility. In addition, it has the advantage of relatively low cost and higher strength. These results demonstrated the utility of the low crystalline carbon electrode.

1.　緒　　言

現在，生活排水･工業排水処理技術として活性汚泥法（図1）が最も広く普及しており，鉄鋼業でもコークス炉排水などの処理に用いている。活性汚泥法とは，酸素呼吸する微生物（好気性微生物）によって排水中の汚濁物質を分解する技術であり，良好な処理効率を示す。しかし，①微生物に酸素呼吸させるために処理槽を曝気する必要があり，そのために多大な電気エネルギーが消費される点，②活発に増殖した微生物の死骸（汚泥）が大量の産業廃棄物として発生し，その処理（脱水・乾燥・運搬・焼却など）にも多くのエネルギーを要する点，が長年の課題である。そのため，これら課題を解決すべく新しい水処理技術の開発が進められており，その一つとして微生物燃料電池（microbial fuel cell：MFC）が注目されている。

MFC とは，微生物が有機物（排水中の汚濁成分）が持つ化学エネルギーの一部を電気エネルギーとして回収する装置である（図2）[1]。アノード上の微生物は酸素がない嫌気条件下において有機物を分解し，その際に生じる電子をアノードに渡し，その電子はカソードに流れて酸化剤の還元反応によって消費される。すなわち，アノード上の微生物群集に排水中の汚濁物質を分解させることで排水処理と電気エネルギー獲得を同時に行うことが可能になる。カソー

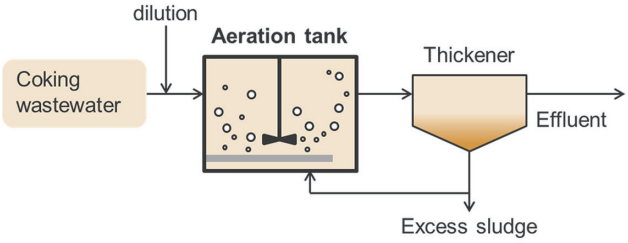

図1　活性汚泥法による排水処理フロー図
Wastewater treatment process by activated sludge process

*　先端技術研究所　環境基盤研究部　　千葉県富津市新富 20-1　〒 293-8511

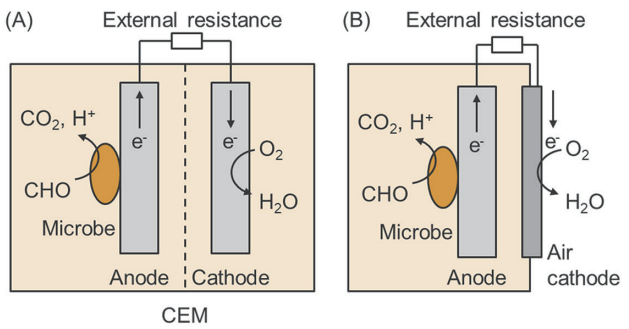

図２　微生物燃料電池の概念図　(A) 2 槽式；(B) 1 槽式
MFC configurations
(A) A double-chamber MFC; (B) A single-chamber air-cathode MFC. CEM: cation exchange membrane.

ドは，水溶液を入れたカソード槽が使用される場合とエアカソードと呼ばれる膜電極が使用される場合がある。前者を 2 槽式 MFC（図 2-A），後者を 1 槽式 MFC（図 2-B）と呼ぶ。1 槽式 MFC の場合，酸化剤として大気中の酸素を用いるため，曝気が不要である。また，MFC は排水処理槽内で微生物が増殖する際のエネルギーの一部が電気エネルギーとして取り出されるため，微生物の増殖が抑制され[2]，余剰汚泥処理に必要なエネルギーやコストを削減できると考えられる。MFC を下水処理に適用した場合，曝気などにかかる電力消費量の減少，汚泥の削減，汚濁物質からの発電などを総合すると 90%以上の省エネルギーと廃棄物の削減が期待できる[3]。このように MFC は，①排水中の汚濁成分が持つ化学エネルギーの一部を電気エネルギーとして回収可能，②エアカソードを使うことで曝気に要する電気エネルギー削減可能，③余剰汚泥発生量の低減可能といった利点があり，特に②と③の観点から次世代の省エネルギー型水処理技術として期待できる。近年，活性汚泥法と同等の効率で排水処理をする MFC も報告されており[4]，活発な技術開発がなされている。

しかし，MFC はまだ実用化されていない技術であり，実用化には高効率化，低コスト化，スケールアップ構造の検討などが課題である。高効率化については，排水処理用 MFC においては，自然に形成される微生物群集を用いなければならず微生物の改変はできないため，電極や装置構造の改良を行う必要がある。また，経済的メリットを得るには電極の低コスト化が必要不可欠である[5]。

そこで筆者らは，微生物燃料電池の実用化を目指して，低コストかつ高性能な MFC 用アノード電極材料の研究開発を行っている。本稿では，比較的製造コストが低い多孔質な低結晶性炭素電極が MFC のアノードとして優れている点を見出した成果[6] について報告する。

2. 本　　論

低コスト材料として低結晶性炭素に着目し，物性測定および MFC アノードとして適用した場合の発電能力評価によってその性能を評価した。ここで，電流の大きさとアノードの反応速度は比例することから，発電能力評価によって水処理能力を評価できる。以下に詳細を述べる。

2.1　微生物燃料電池のアノード材料

MFC のアノードでは炭素材料が最もよく用いられている。これは，炭素材料が導電性を有する，微生物に分解されにくい，表面積が大きい，空隙率が高い，コストが比較的低いといった特性を有するためである。炭素材料のアノードでは黒鉛化度が高いものが多く，その中でも炭素繊維を加工したものが代表的であり，カーボンクロス，カーボンフェルト，カーボンブラシなどがあげられる[7]。

また，電炉用電極として黒鉛質炭素電極が知られている。この黒鉛質炭素電極は，コークス粉粒等の骨材に石炭系や石油系のピッチをバインダーとして加えて混練し，成形，焼成黒鉛化することにより製造される粒子結合型の多孔質組織性状からなるものであるが，体積抵抗率が小さく，強度も比較的ある。しかし，黒鉛材料を得るためには 3000℃以上の高温が必要であるために製造コストが高いほか，出力の向上を目的に電極形状を例えば薄板状にした場合などにおける電極の強度に対する不安がある。また，黒鉛は高結晶性ゆえに表面が疎水性のため，微生物の付着や増殖があまり速くないのが実情である[6]。

そこで筆者らは，上述の課題を解決可能な MFC アノード用電極として，多孔質な低結晶性炭素に着目した。多孔質であるため，表面積が大きく微生物付着量の増加および排水との接触面積向上が期待できる上，低結晶であるため表面が親水性であり，微生物付着効率が良好と考えた。さらに，高温で焼成する必要がないため製造コストが低いといったメリットがある。低結晶性炭素の MFC アノードとしての性能を評価するために，低結晶性炭素電極，黒鉛質炭素電極，カーボンフェルトをそれぞれアノードとして用いた MFC を運転し，その発電能力より電極の性能を比較した。低結晶性炭素電極および黒鉛質炭素電極は次節に示す方法で作製した。カーボンフェルトは市販品を用いた。

2.2　低結晶性炭素・黒鉛質炭素電極の作製方法

真密度 1.82 g/cm^3 のピッチコークスを粉砕し，粒子径 0.250 ～ 0.500 mm の粒子が 25 wt%，粒子径 0.075 ～ 0.249 mm の粒子が 45 wt%，粒子径 0.074 mm 以下の粒子が 30 wt%となる粒度配合になるように調製したピッチコークス粒子 100 質量部に，石炭系重質油から得られたバインダーピッチ（軟化点 97℃）40 質量部を添加し，200℃で 20 分間加熱混練した。この混練物を直径 20 mm の棒状に押出し成型したのち，900℃の非酸化性雰囲気下で焼成を行い，炭素成形体を得た。この炭素成形体はそのまま非酸化性雰囲気下で常温まで冷却したのち炉内より取り出して直径 20 mm，高さ 48 mm の円柱状に加工し低結晶性炭素電極を得た。

炭素成形体をさらに2550℃の非酸化性雰囲気下で黒鉛化して黒鉛質炭素電極を得た。

2.3 物性測定方法

作製した電極の物性と性能のデータを比較して，どのような物性を有する電極が優れているか明らかにするために，X線回折（XRD）による表面解析，かさ密度，開気孔率，曲げ強さおよび吸水率を測定した。以下に測定方法を示す。

XRDパラメータは，炭素成形体の表面から0.1mm程度を旋盤で削った粉末を，X線回折装置（X-Day DIFFRACT METER，リガク社製）を使用して，学振法により炭素結晶の(002)面の面間隔d002および，結晶子サイズLc002を測定した。

かさ密度は，炭素電極の直径2rと長さLをノギスで測定し，さらに炭素電極の質量を測定したのち下式より算出した。

$$\text{かさ密度}\ (\mathrm{g/cm^3}) = \text{炭素電極質量} / (\pi r^2 L)$$

開気孔率は，JIS R 1634:1998 ファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法に準拠し，試料としての円柱状の炭素成形体（直径20mm，長さ48mm）の乾燥質量，純水に浸けたときの水中質量，ならびにそれを真空にし，飽水させたときの飽水質量を測定し，得られた質量を使って下式より開気孔率を求めた。

$$\text{開気孔率}\ (\%) = (\text{飽水質量} - \text{乾燥質量}) / (\text{飽水質量} - \text{水中質量}) \times 100$$

曲げ強さは，JIS R 7222の曲げ強さ測定方法に準拠し，曲げ試験機（卓上万能試験機，AGS-500A SHIMAZU社製）を用いて，上記円柱状の炭素成形体に毎秒50Nの一定荷重速度で加重を加え，得られた最大荷重を使って下式より曲げ強さを求めた。

$$\text{曲げ強さ} = 8 \times \text{最大荷重} \times \text{支点間距離} / (\text{円周率} \times \text{円柱直径})$$

吸水率は，予め乾燥質量を測定した上記円柱状の炭素成形体を23℃，1気圧下で純水に浸漬し，24時間後取り出し後，3分間静置し，水の滴りがなく，水が十分切れたところで炭素成形体の質量（吸水重量）を再度測定し，炭素成形体の乾燥重量に対する吸水重量の質量増加量を吸水率として下式より算出した。

$$\text{吸水率}\ (\mathrm{wt}\%) = (\text{吸水質量} - \text{乾燥質量}) / (\text{乾燥質量}) \times 100$$

2.4 電極性能の評価方法

2.4.1 微生物燃料電池の運転方法

低結晶性炭素電極，黒鉛質炭素電極およびカーボンフェルトをそれぞれアノードとして有する1槽式MFC（容積500mL）を運転し，その発電能力からMFCのアノードとしての性能を評価した。MFCリアクター写真を図3に示す。カーボンフェルトの大きさは縦5cm，横5cm，厚み1cmとした。図4に示すように，低結晶性炭素電極および黒鉛質

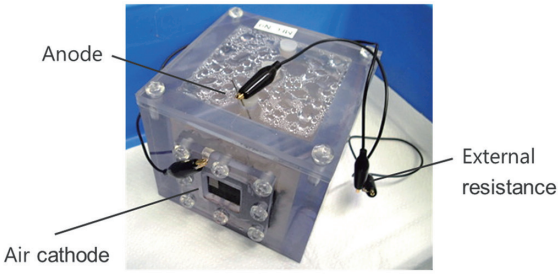

図3　MFCリアクター写真
Photographs of MFC reactor

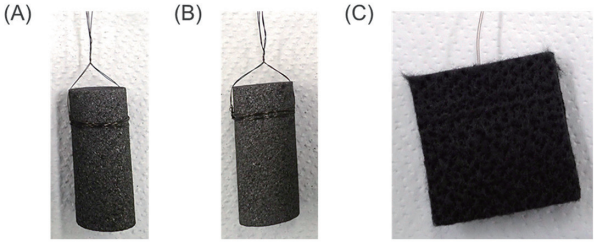

図4　評価した電極の写真
（A）低結晶性炭素電極；（B）黒鉛質炭素電極；（C）カーボンフェルト
Photographs of electrodes
(A) Low crystalline carbon electrode; (B) Graphite electrode; (C) Carbon felt.

炭素電極はチタンワイヤー（直径0.3mm）を巻き付け，カーボンフェルトはフック状のチタンワイヤー（直径1.2mm）を挿入して集電した。カソード電極は白金触媒を1.0mg/cm²担持したカーボンペーパー（EC-20-10-7，エレクトロケム社製）を使用した。カソードの大きさは2.5×2.5cmとした。電極間に外部抵抗を設けて，その間の電圧測定用のデータロガー（mini LOGGER GL840，GRAPHTEC社製）を設置した。

評価に際し，酢酸を主な有機物源とする模擬排水[6]を用いて運転した。立ち上げ時は，微生物植種源として模擬排水400mLに運転中のMFCの内部液100mLを加えた。週に2回，MFC内の模擬排水500mL中100mLを新しい模擬排水に入れ替えて運転した。外部抵抗は，運転開始時は1000Ωとし，運転43日目に470Ωとした。

2.4.2 発電能力評価方法

MFCを42日間運転した後，電流密度-電力密度曲線（電力曲線）および電流密度-電圧曲線（分極曲線）を得た。電力曲線の最大値より最大電力密度，分極曲線の傾きより内部抵抗を求め，その大きさから電極の発電能力を評価した。

最大電力密度はMFCの最大の発電能力を示しており，電極の発電能力を比較する際によく用いられるパラメータである。内部抵抗はMFCが有する抵抗値であり，内部抵抗，電圧および電流の相関は下式で表される。

$$E_{\mathrm{cell}}\ (\mathrm{V}) = \mathrm{OCV}\ (\mathrm{V}) - I\ (\mathrm{A}) \cdot \mathrm{R_{int}}\ (\Omega)$$

ここで，E_{cell}（V）は電流がI（A）のときの電圧，OCVは開

回路電圧（open circuit voltage：OCV），R_{int}（Ω）はMFCの内部抵抗である。すなわち，電流と電圧をプロットした傾きから内部抵抗を算出できる[1]。内部抵抗が低いほど高電流域中で高電圧を維持可能である。

測定を開始する1時間前に，MFCの外部抵抗は取り外して開回路の状態にした。ポテンショスタット（BAS製，ALS1000C）を用いてアノードとカソードの電位差がOCVの状態で1分保持した後，OCVから0Vになるまで速度1 mV/secで掃引した。電力P（W）は得られた電圧E_{cell}（V）と電流I（A）の関係（$P=IE$）から算出した。電流と電力をそれぞれアノード表面積で割って電流密度と電力密度を得た。アノード表面積は，低結晶性炭素電極および黒鉛質炭素電極は円柱の表面積，カーボンフェルトの表面積は直方体の面積の公式より算出した。得られた電流密度，電力密度，電圧をプロットして電力曲線および分極曲線を得た。

2.5 結果と考察

2.5.1 物性測定結果

作製した電極の物性を**表1**に示す。黒鉛質炭素電極は，網面間の距離d002が黒鉛の値（0.3354 nm）に近く黒鉛化できていることが確認できた。一方，低結晶性炭素電極はd002の値から低結晶性であることが確認できた。低結晶性炭素電極は，黒鉛質電極と比較して曲げ強さが高いため，例えば薄板状の電極として使用した場合に強度が高いなど，形状の自由度が高い。また，低結晶性炭素電極は吸水性が優れており，微生物付着促進および微生物 - 電極間の電子移動効率向上が期待できる。一方，比抵抗が大きいのでその影響を電気化学測定結果より考察した。

2.5.2 発電能力評価結果

電圧の時間変化を**図5**に示す。電圧は，MFC立ち上げ直後から3日目にかけて急激に上昇し，その後は徐々に上昇した。外部抵抗1 000 Ωで運転した期間は3種のMFC間に電圧に大きな差はなかった。外部抵抗470 Ωで運転した期間は低結晶性炭素電極が最も高い電圧を示した。

運転42日目に測定した電力曲線および分極曲線を**図6**に示す。電力曲線より，低結晶性炭素電極，黒鉛質炭素電極およびカーボンフェルトの最大電力密度はそれぞれ88.1，69.5，62.7 mW/m² であり，低結晶性炭素電極は黒鉛質炭素電極の1.3倍，カーボンフェルトの1.4倍の最大電力を示した。すなわち，低結晶性炭素電極が黒鉛質の電極よりも優れた発電能力を示した。

低結晶性炭素電極が優れた発電能力を示した理由を分極曲線（図6）の形状より考察した。低結晶性炭素電極の方が黒鉛質炭素電極よりも電流密度が大きい領域で急激な電圧の減少が確認できた。高電流範囲での急激な電圧の減少は，有機物の拡散律速あるいは微生物による反応律速によって生じる。有機物の拡散律速とは，有機物が拡散して電極へ到達すると直ちに分解され，電極表面の有機物濃度がゼロである状態である。また，微生物による反応律速とは，電極上の微生物の分解能力の限界によって反応がそれ以上進行しない状態である。電極によって有機物の拡散しやすさに大きな差はないと考えられるため，低結晶性炭素電極は黒鉛質炭素電極より電極上の微生物の分解能力が高いと

表1　作製した電極（低結晶性炭素電極，黒鉛質炭素電極）の物性測定結果[6]
Physical properties of low crystalline carbon electrode and graphite electrode[6]

	Low crystalline carbon electrode	Graphite electrode
Baking temperature	900°C	900°C
Graphitizing temperature	–	2 550°C
XRD d002 (nm)	0.344	0.335
Lc002 (nm)	5.462	43.320
Bulk density	1.40 g/cm³	1.31 g/cm³
Open porosity	18.0 %	18.6 %
Bending strength	17.6 MPa	13.0 MPa
Resistivity	78 μΩm	12 μΩm
Water absorptivity	8.9 wt%	2.2 wt%

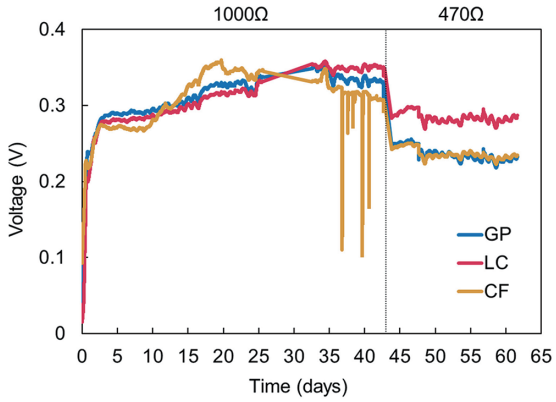

図5　電圧の時間変化
Time courses of voltage of three MFCs (GP: graphite electrode, LC: low crystalline carbon electrode, CF: carbon felt)

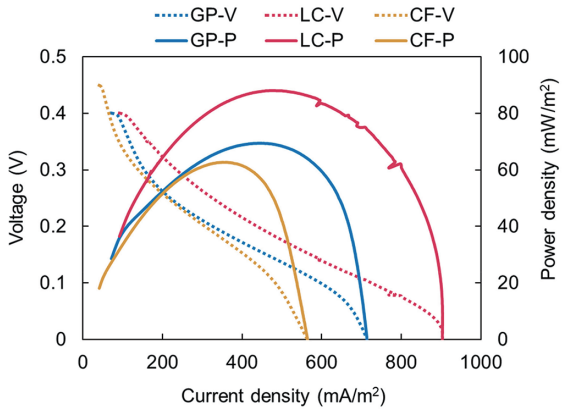

図6　電力曲線および分極曲線
Power and polarization curve of three MFCs (GP: graphite electrode, LC: low crystalline carbon electrode, CF: carbon felt)

考えられた。これは，低結晶性炭素電極は高い吸水性を有しているため微生物 - 電極間の電子の移動効率が高いためと推測した。分極曲線の傾きより算出した内部抵抗はそれぞれ 105，110，140Ω であった。低結晶性炭素電極の方が黒鉛質炭素より比抵抗が大きいが内部抵抗は同等であったことから，微生物による反応が律速になるため低結晶性炭素電極の比抵抗は十分小さいと考えられた。すなわち，低結晶性炭素電極の比抵抗は黒鉛質電極よりも劣位だが十分であり，吸水性を有しているため微生物の付着しやすさおよび微生物 - 電極間の電子移動効率が優れており，その結果高い発電能力を示したと考えられた。

以上より，物性測定および発電能力評価を行った結果，低結晶性炭素電極は黒鉛質炭素電極およびカーボンフェルトと比較して優れた発電能力を有しており，これは低結晶ゆえに高い吸水性を有するためと推測した。また，低結晶性炭素電極は黒鉛質炭素電極と比較して焼成温度が低いため製造コストが低い。すなわち，低結晶性炭素電極は高性能・低コスト MFC アノードとして期待できる。

3. 結　　言

低コストかつ高性能な MFC 用電極材料の研究開発を行い，低結晶性炭素電極が優れている点を見出した。これは，低結晶性炭素電極は，一般的に電極として用いられる黒鉛質炭素電極と比較して導電性は劣るものの，吸水性に優れていることから，微生物が付着しやすく微生物 - 電極間の電子移動効率が高いためと推測した。また，低結晶性炭素電極は黒鉛質電極と比較して強度が高いため電極の形状の自由度が高く，さらに高温で焼成する必要がないため製造コストが低いといったメリットがある。これまで性能の面からカーボンフェルトなど黒鉛質炭素が MFC 用電極として広く使われているが，筆者らが作製した低結晶性炭素電極はそれらと比較して優れているという興味深い結果が得られた。以上より，低結晶性炭素電極は高性能・低コストの MFC 用電極として期待できる。

今後，さらなる高性能化・低コスト化を目的として電極開発を進め，MFC 実用化に貢献したい。

参照文献

1) Watanabe, K.: Recent Developments in Microbial Fuel Cell Technologies for Sustainable Bioenergy. Journal of Bioscience and Bioengineering. 106 (6), 528-536 (2008)
2) Rabaey, K., Verstraete, W.: Microbial Fuel Cells: Novel Biotechnology for Energy Generation. TRENDS in Biotechnology, 23 (6), 291-298 (2005)
3) 高妻篤史，宮原盛夫，渡邉一哉：微生物燃料電池の可能性. 化学と生物．50 (3)，150-152 (2012)
4) Miyahara, M., Hashimoto, K., Watanabe, K.: Use of Cassette-Electrode Microbial Fuel Cell for Wastewater Treatment. Journal of Bioscience and Bioengineering. 115 (2), 176-181 (2013)
5) Rozendal, R.A., Hamelers, H.V., Rabaey, K., Keller, J., Buisman, C.J.: Towards Practical Implementation of Bioelectrochemical Wastewater Treatment. Trends in Biotechnology. 26 (8), 450-459 (2008)
6) 日鉄ケミカル & マテリアル(株)，日本製鉄(株)：廃水処理用の微生物燃料電池及びアノード用炭素電極．特開 2019-164978
7) Wei, J., Liang, P., Huang, X.: Recent Progress in Electrodes for Microbial Fuel Cells. Bioresource Technology. 102 (20), 9335-9344 (2011)

山田果歩　Kaho YAMADA
先端技術研究所　環境基盤研究部
千葉県富津市新富20-1　〒293-8511

福島寿和　Toshikazu FUKUSHIMA
先端技術研究所　環境基盤研究部
主幹研究員　博士(環境学)

藤野健一　Kenichi FUJINO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所　炭素材料センター
(現　エポキシ樹脂材料センター)
主任研究員

山田勝弘　Katsuhiro YAMADA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所　炭素材料センター
シニア管理職